

Abstract attached

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-219230

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月18日

(51) Int.Cl.⁸

C 0 9 K 3/00
3/18

識別記号

1 0 2

F I

C 0 9 K 3/00
3/18

1 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-34253

(22) 出願日

平成9年(1997) 2月4日

(71) 出願人

592015802

赤穂化成株式会社

兵庫県赤穂市坂越329番地

(72) 発明者

池上 良成

兵庫県赤穂市坂越329番地 赤穂化成株式
会社内

(72) 発明者

横山 嘉人

兵庫県赤穂市坂越329番地 赤穂化成株式
会社内

(72) 発明者

青山 隆幸

兵庫県赤穂市坂越329番地 赤穂化成株式
会社内

(74) 代理人

弁理士 児玉 喜博

(54) 【発明の名称】 凍結防止剤

(57) 【要約】

【課題】 冬季における凍結防止剤の散布による環境破壊を防止し、植物に対する悪影響、金属腐食を水道水並みに軽減させ、且つ、優れた融雪効果及び散布性能を発揮する凍結防止剤

【解決手段】 塩化マグネシウム、塩化カリウム及び塩化ナトリウムよりなる混合成分とし、トリポリリン酸ナトリウムを添加することにより融雪・融氷効果、及び防錆効果を向上せしめ、さらに無水硫酸マグネシウムのような自由水取り込み剤を加えることによる加工性及び散布作業性を向上せしめた凍結防止剤、

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩化マグネシウム($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 42重量部～78重量部、塩化カリウム(KCl) 12重量部～37重量部、並びに塩化ナトリウム(NaCl) 5重量部～34重量部を混合し、全体を100重量部とすることを特徴とした凍結防止剤。

【請求項2】 請求項1よりなる混合物 100重量部に対し、トリポリリン酸ナトリウム($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) 1重量部～10重量部を混合させることを特徴とした防錆効果を兼ね備えた凍結防止剤。

【請求項3】 請求項2よりなる混合物 101重量部乃至110重量部に対し、自由水を結晶水として取り込む剤、1重量部～13重量部を混合することを特徴とした凍結防止剤。

【請求項4】 自由水を結晶水として取り込む剤として、無水硫酸マグネシウム(MgSO_4)、無水塩化マグネシウム(MgCl_2)、無水塩化カルシウム(CaCl_2)及び焼きミョウバンより選ばれた少なくとも1成分を用いることを特徴とする請求項3の凍結防止剤。

【請求項5】 請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の混合物を粒径1～10mmに造粒することを特徴とした凍結防止剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、冬季に於ける凍結防止剤の撒布による環境破壊すなわち植物に対する悪影響、及び金属腐食を水道水並みに軽減させ、且つ優れた融雪又は融水の効果を発揮し、撒布性能も兼ね備えた凍結防止剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】冬季になると寒冷地では、道路、架橋、踏切上等で凍結による事故が発生しやすくなることは周知の事実であり、従来より数々の融雪又は融水の手段を講じるにより事故防止対策が行われている。例えば電気による発熱線方式によって道路融雪を行うことを目的とした電熱ロードヒーティング、都市内に発生する廃熱を利用して道路融雪を行うことを目的とした地下鉄排気利用ロードヒーティング、アスファルト舗装中に塩化物である、いわゆるベルグリミットを添加することで、路面の氷結温度を降下させ凍結を抑制するベルグリミット添加舗装、アスファルト舗装中にゴム粒子を混入し、ゴムの弾性力と車両走行による荷重や振動により、路面の氷結層を物理的に破壊するルビット舗装等が行われている。一方、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム等の無機塩類あるいは、CMA、酢酸カリウム等の酢酸塩を単独または混合状態で使用することで水の氷点を降下させ凍結を防止する凍結防止剤の撒布が行われている(例えば、特開昭61-108686号公報、特開昭62-576号公報、特開平01-183285号公報等)。

【0003】

【発明が解決しようとする問題点】ロードヒーティングについては、交通機関に影響を与えることなく安全、且つ優れた特徴を持っているが、その一方で設備、及びランニングコストが高いという問題があげられる。また、凍結抑制舗装については、設備、及びコストが高く、効果の持続性にも問題点がある。これに対して、凍結防止剤の使用は、低コストで必要な場所にスポット撒布が可能であり、最も有効な手段と言える。しかしながら、無機塩類を単独、又は混合状態で使用したものについては、植物に対する悪影響、及び金属の腐食等が問題になっている。一方、酢酸塩を使用した剤については、金属腐食の問題はないが、刺激臭及び撒布後に潤滑性を示し、歩行者や車両がすべる等の問題が挙げられる。又、本発明品のように成分の一つに吸湿性の高い塩化マグネシウムが含まれている凍結防止剤を製造する際、空気中の水分を吸収し、流動性が低下するため原料混合工程、造粒工程等での作業性が著しく悪くなることもある。

【0004】

【問題が解決するための手段】本発明者らは、上記の問題点を解決するために鋭意研究の結果、従来の無機塩類を主体とした凍結防止剤の組成及び配合割合を改良することにより、植物に対する悪影響、及び金属に対する腐食を水道水並に軽減させ得ることを見出した。また、自由水を結晶水として取り込む剤を混合することにより、流動性を改善し、作業性が向上することをも見出した。一方、造粒を行うことで、速効性及び持続性を兼ね備え、且つ撒布時に於ける操作性の改良、及び粉立ちをなくし得ることも見出した。具体的には、塩化マグネシウム42重量部～78重量部、塩化カリウム12重量部～37重量部、塩化ナトリウム5重量部～34重量部を混合(全体は100重量部)することより、植物に悪影響を与えず、又融氷時に速効性、持続性を持った凍結防止剤を得ることができる。また、上記配合物100重量部に対して、トリポリリン酸ナトリウムを1重量部～10重量部を混合することにより、防錆効果を兼ね備えた凍結防止剤を得ることができる。さらに、上記配合物101～110重量部に対して、自由水を結晶水として取り込む剤1重量部～13重量部を混合することより、原料混合工程、造粒工程等における作業性、及び撒布作業性を向上した凍結防止剤を得ることができる。以上からなる混合物を用いて、粒径1～10mmに造粒することより撒布機ホッパーに充填時、並びに撒布時における粉立ちの発生を抑制した凍結防止剤を得ることができる。自由水を結晶水として取り込む剤としては、無水硫酸マグネシウム(MgSO_4)、無水塩化マグネシウム(MgCl_2)、無水塩化カルシウム(CaCl_2)、並びに焼きミョウバン等が上げられるが、これらに限定されるものではない。

【0005】

【作用】本発明では、塩化マグネシウム、塩化カリウムを必須の成分として用いているが、これは、マグネシウ

ム及びカリウムは植物を育成するのに必要な肥料の五要素に含まれており、なおかつこれらの塩化物は、融氷効果も合わせ持ち、植物に対する影響試験を行った結果においても、悪影響を与えないことを見出したためである。また、これらの2成分で融氷試験を行った結果、速効性はあるものの、持続性は十分ではなかったため、さらに持続性を向上させる剤を鋭意検討した結果、塩化ナトリウムが高い持続性を持つことを見出し、追加成分として用いることにした。しかし、上記の配合では金属腐食が極めて多く、この問題を解決するため鋭意検討を行い、リンも、また、植物を育成する為に必要な肥料の五要素の一つであることに着目し、リンを含んだトリポリリン酸ナトリウムを成分として用いることにより、植物に対して悪影響を与えず、防錆効果を持たせることに成功した。また、場合によって原料の流動性が悪く、作業性に問題が生じたが、発生原因として先の成分原料が生来的に含んでいる水分あるいはその後の処理時の吸湿による自由水が考えられたので、この不要の自由水を結晶水として取り込む剤を用いることで、流動性を改良し、作業性が向上することにも成功した。

【0006】このようにして開発した凍結防止剤で撒布テストを行った。手撒きによる撒布テストでは、粉立ちも少なく、流動性も良好であったが、撒布機による撒布テストでは、微粉であるため、撒布機ホッパーに充填時、並びに撒布時において、粉立ちを起こし好ましくない。この問題を解決するため検討を行い、造粒する事で問題を解決した。混合物の粒径が1mmより小さくなると、粉立ちが起こり、又粒径が10mmより大きくなると、ホッパー排出口へ詰まり、仮に排出し、撒布できたとしても車両が走行中に跳ね上げることで、歩行者が負傷したり、付近の建築物が損傷するなどの二次災害が発生する。このため、粒径は1～10mm、好ましくは2～6mmのものが適していた。

【0007】本発明では、塩化マグネシウムの混合割合を42重量部～78重量部、塩化カリウムの混合割合を12～37重量部、塩化ナトリウムを5重量部～34重量部を混合し、全体を100重量部としたのは、塩化マグネシウムの混合割合が78重量部より多く、塩化カリウムの混合割合が12重量部より少なくなると植物に対する悪影響を十分に軽減できないためである。また、塩化マグネシウムの混合割合が42重量部より少なく、塩化カリウムの混合割合が37重量部より多くなると融氷試験における速効性が不十分となる。さらに、塩化ナトリウムの混合割合が5重量部より少なくなると、十分な持続性を兼ね備えず、34重量部より多くなると植物に対して悪影響を与える。

各成分による錆発生を防止するための防錆剤として混合されるトリポリリン酸ナトリウムは1～10重量部の範囲としているが、その下限を1重量部としたのは、それより少ないと十分な防錆効果が確認されず、その上限を10重量部としたのは、それより多く混合しても防錆効果に著しい変化が認められず、経済的でなくなるためである。また、自由水を結晶水として取り込む剤は、塩化マグネシウム、塩化カリウム及び塩化ナトリウム100重量部とトリポリリン酸ナトリウム1～10重量部の合計量に

10

【0008】

【発明の実施の形態】以下、実施例を示して本発明について具体的に説明する。

20

【実施例1～5】塩化マグネシウム6水塩、塩化カリウム、及び塩化ナトリウムを表1に示すように混合した。得られた凍結防止剤に対して、植物に対する影響試験、及び融氷時に於ける速効性、持続性について評価した。評価方法は、以下のとおりである。

【0009】植物に対する影響試験（植害試験）：シャーレに脱脂綿を敷き、1%試料溶液を32g入れカイワレ大根の種子を30個置き、蓋をして水分の蒸発を防ぎ、3日後の発芽状況を観察した。植害試験結果より、発芽率が95%以上（○）か、発芽率が90%以上～95%未満（△）か、発芽率が90%未満（×）か、それぞれ3段階評価を行った。

30

融氷試験：プラスチック容器に水道水を入れ、所定温度（-5℃、-10℃及び-20℃）の恒温槽で製氷する。恒温槽中、所定温度に保った氷に凍結防止剤（50g/m²換算）を撒布して、融氷量（融氷して生じた液の重量）を経時測定し、速効性について、塩化カルシウム2水塩と比較して、同等の効果を示す（○）か、それ以下の効果を示す（×）。持続性について、塩化カルシウム2水塩と比較して、それ以上の持続性を示す（○）か、同等以下を示す（×）か、それぞれ2段階評価を行った。

【0010】

40

【比較例1～15】表1に示すように、混合割合が本発明の凍結防止剤以外のものを比較として、その諸効果を実施例1～5と同様に評価した。その結果を表1に併記した。以上の評価結果を表1にまとめて併記した。

【0011】

【表1】

	成分 (重量部)	実 施 例					比 較 例						
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7
凍結防止剤原料	塩化マグネシウム 6水塩	42	51	52	71	78	42	56	75	50	50	73	79
	塩化カリウム	33	15	37	24	12	40	40	10	10	15	25	10
	塩化ナトリウム	25	34	11	5	10	18	4	15	40	35	2	11
評価結果	植 害 試 験	○	△	○	○	△	○	○	×	×	×	○	×
	融 氷 速効性	○	○	○	○	○	×	×	○	○	○	○	○
	試 験 持続性	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	×	○

	成分 (重量部)	比 較 例							
		8	9	10	11	12	13	14	15
凍結防止剤原料	塩化マグネシウム 6水塩	86	80	85	41	39	40	40	15
	塩化カリウム	10	13	13	40	60	5	30	30
	塩化ナトリウム	4	7	2	19	1	55	30	55
評価結果	植 害 試 験	×	×	×	○	○	×	○	×
	融 氷 速効性	○	○	○	×	×	×	×	×
	試 験 持続性	×	○	×	○	×	○	○	○

【0012】

【実施例6～10】塩化マグネシウム6水塩、塩化カリウム及び塩化ナトリウムの混合割合を表1に示す実施例4、実施例6～10とし、上記3成分この混合物 100重量部に対して、トリポリリン酸ナトリウムを表2に示すように混合し、金属に対する腐食試験について評価した。評価方法は以下のとおりである。

金属に対する腐食試験（腐食試験）：濃度5%の試験溶液を作成し、軟銅板（JIS規格SS41）を各溶液中に48時間浸漬後、96時間空气中に放置、これを1サイクルとして、*

* 3サイクル繰り返し、腐食量(mdd) [注]を測定した。

腐食試験結果より、腐食量が10未満（◎）か、腐食量が10以上20未満（○）か、腐食量が20以上50未満（△）か、腐食量が50以上（×）か、4段階評価した。なお、水道水の腐食量（mdd）は、10であった。

[注] mdd・・・mg/dm²/day(1日100cm²当たりの腐食量)

【0013】

【表2】

	成分 (重量部)	実 施 例					
		4	6	7	8	9	10
凍結防止剤原料	塩化マグネシウム 6水塩	71					
	塩化カリウム	24					
	塩化ナトリウム	5					
評価結果	トリポリリン酸ナトリウム	0	1	2	3	5	10
	腐 食 試 験	×	△	○	○	◎	◎

【0014】

【実施例11～15】塩化マグネシウム6水塩、塩化カリウム、塩化ナトリウム、並びにトリポリリン酸ナトリウムを表3に示すように混合した。この混合物 105重量部に※50

※対して、自由水を結晶水として取り込む剤を混合し、製造作業性についてその効果を実施例11～15として評価した。評価方法は、以下のとおりである。

【0015】

【比較例16】表3に示すように、混合割合が本発明の凍結防止剤以外のものを比較として、その効果を実施例11～15と同様に評価した。その結果を表3に併記した。
流動性改良試験：原料混合工程、及び造粒工程中におい*

*て、作業性が容易(○)か、作業性が困難(×)か、2段階評価を行った。

【0016】

【表3】

	成 分 (重量部)	実施例及び 比較例	実 施 例					比較例
			11	12	13	14	15	
凍 結 防止剤 原 料	塩化マグネシウム6水塩		58					
	塩化カリウム		22					
	塩化ナトリウム		20					
	トリポリリン酸ナトリウム		5					
自由水 を結晶 水とす る剤	無水硫酸マグネシウム	1				13	0	
	無水塩化マグネシウム		3					
	無水塩化カルシウム			5				
	焼きミョウバン				7			
評 価 結 果	流動性改良試験	○	○	○	○	○	×	

【0017】

【実施例16～17】塩化マグネシウム6水塩、塩化カリウム、塩化ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム及び自由水を結晶水として取り込む剤を表4に示すように混合した。得られた凍結防止剤について、ブリケット造粒を行って、散布作業性について評価した。評価方法は以下のとおりである。

【0018】

【比較例17～18】表4に示すように、各剤の混合割合は同様とし、ブリケット造粒を行わない剤を比較として、その効果を実施例16～17と同様に評価した。その結果を※

※表4に併記した。

散布作業性試験：手撒きによる散布作業性について、粉立ち、及び流動性について問題なし(○)か、粉立ち、及び流動性について問題あり(×)か、2段階評価を行った。機械による散布作業性について、粉立ち、及びブロッキングの問題なし(○)か、粉立ちの問題はあるが、ブロッキングの問題なし(△)か、粉立ち、及びブロッキングの問題あり(×)か、3段階評価を行った。

【0019】

【表4】

	成 分 (重量部)	実施例及び比較例		実 施 例		比 較 例	
		16	17	17	18	17	18
凍 結 防止剤 原 料	塩化マグネシウム6水塩	68	68	68	68		
	塩化カリウム	22	22	22	22		
	塩化ナトリウム	10	10	10	10		
	トリポリリン酸ナトリウム	5	5	5	5		
	無水硫酸マグネシウム	5	0	5	0		
ブリケット造粒の有無		有	有	無	無		
評 価 結 果	手撒き散布試験	○	○	○	×		
	機械撒き散布試験	○	○	△	×		

【0020】以上の結果より、本発明品の凍結防止剤は、凍結防止剤の基本性能である融氷効果(速効性、及び持続性)に優れ、植物に対する悪影響を与えず、且つ★50

★金属(鉄)に対して、水道水並みの腐食量である環境に優しい凍結防止剤を提供できることが確認できた。

【0021】

【発明の効果】本発明の、凍結防止剤は、剤としての基本性能である融雪又は融氷効果（速効性、及び持続性）に優れ、植物への影響が少なく、特に「環境に優しい」ということで、植物に対する悪影響を与えず、且つ金属

に対して、防錆効果に優れた性能を兼ね備えることができた。その上、混合剤を造粒することで、撒布における操作性の改良、及び撒布時の粉立ちを抑制した凍結防止剤を提供できる。



L5: Entry 12 of 96

File: DWPI

Aug 18, 1998

DERWENT-ACC-NO: 1998-501921

DERWENT-WEEK: 199841

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Anti-freezing agent for preventing freezing phenomenon in roads, bridges and railway line crossings in winter - includes predetermined amount of magnesium chloride, potassium chloride and sodium chloride mixed together

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

AKAHO KASEI KK

AKAHN

PRIORITY-DATA: 1997JP-0034253 (February 4, 1997)

Search Selected

Search ALL

Clear

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC



JP 10219230 A

August 18, 1998

006

C09K003/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP 10219230A

February 4, 1997

1997JP-0034253

INT-CL (IPC): C09 K 3/00; C09 K 3/18

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10219230A

BASIC-ABSTRACT:

An anti-freezing agent consists of 42-78 wt.% magnesium chloride, 12-37 wt.% potassium chloride and 5-34 wt.% sodium chloride mixed together. Tripolysodium phosphoric acid is added which improves rust proofing and the de-icing effect. A sulphuric anhydride magnesium compound is also included.

USE - For preventing metallic corrosion in water taps and for preventing freezing phenomenon in roads, bridges and railway line crossings in winter.

ADVANTAGE - Does not influence growth of plants and provides superior rust proofing effect. Offers good anti-freezing and sprinkling property.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: ANTI FREEZE AGENT PREVENT FREEZE PHENOMENON ROAD BRIDGE RAILWAY LINE CROSS WINTER PREDETERMINED AMOUNT MAGNESIUM CHLORIDE POTASSIUM CHLORIDE SODIUM CHLORIDE MIX

DERWENT-CLASS: E33 E34 G04

CPI-CODES: E31-K06; E33-B; E34-B03; G04-B01; G04-B05;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*